

PAT-NO: JP410052925A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10052925 A  
TITLE: METHOD FOR FORMING COLOR IMAGE  
PUBN-DATE: February 24, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
TABAYASHI, ISAO  
KAWAI, KAZUNARI  
INOUE, SADAHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
DAINIPPON <u>INK</u> & CHEM INC	N/A

APPL-NO: JP09040671  
APPL-DATE: February 25, 1997

INT-CL (IPC): B41J002/21, B41J002/01 , B41M005/00 , H04N001/23

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a color image formation method capable of recording with superior print quality, weatherability (resistance to light), stability and particularly capable of obtaining stable ink-jetting performance without clogging nozzles.

SOLUTION: A recording ink using a pigment as a coloring matter is employed to form images according to an ink-jet recording method. The pigment of the ink comprises at least three colors, namely, a C.I. pigment blue 15:4 or the like phthalocyanine pigment as a cyan pigment, a C.I. pigment red 122 or the like quinacridone pigment as a magenta pigment and a C.I. pigment yellow 151 or the like benzimidazolone pigment as a yellow pigment.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-52925

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月24日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 J 2/21			B 4 1 J 3/04	1 0 1 A
2/01			B 4 1 M 5/00	E
B 4 1 M 5/00			H 0 4 N 1/23	1 0 1 C
H 0 4 N 1/23	1 0 1		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平9-40671	(71) 出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22) 出願日	平成9年(1997) 2月25日	(72) 発明者	田林 勳 埼玉県久喜市本町6-2-5
(31) 優先権主張番号	特願平8-141545	(72) 発明者	川合 一成 埼玉県北足立郡伊奈町寿3-78-308
(32) 優先日	平8(1996) 6月4日	(72) 発明者	井上 定広 埼玉県戸田市美女木8-16-15-101
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 カラー画像形成方法

## (57) 【要約】

【課題】 印刷品質・耐候性（耐光）・安定性に優れた記録を可能にし、特にノズル目詰まりもなく、安定したインクジェット噴射特性を可能にするカラー画像形成方法を提供する。

【解決手段】 顔料を着色剤とする記録用インクにおいて、顔料がC. I. ピグメントブルー15:4等のフタロシアニン顔料とC. I. ピグメントレッド122等のキナクリドン顔料とC. I. ピグメントイエロー151等のベンズイミダゾロン顔料からなる少なくとも3色のインクを用いて、インクジェット記録方法により画像形成を行うカラー画像形成方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂で被覆された顔料を着色剤とする記録用インクにおいて顔料がフタロシアニン顔料とキナクリドン顔料とベンズイミダゾロン顔料からなる少なくとも3色のインクを用いて画像形成を行うことを特徴とするカラー画像形成方法。

【請求項2】 カーボンブラックを着色剤とするインクとフタロシアニン顔料とキナクリドン顔料とベンズイミダゾロン顔料からなる少なくとも3色のインクを組み合わせ用いて画像形成を行うことを特徴とする請求項1記載のカラー画像形成方法。

【請求項3】 フタロシアニン顔料がC. I. ピグメントブルー15:4であることを特徴とする請求項1又は2記載のカラー画像形成方法。

【請求項4】 キナクリドン顔料がC. I. ピグメントレッド122であることを特徴とする請求項1〜3のいずれか1項記載のカラー画像形成方法。

【請求項5】 ベンズイミダゾロン顔料がC. I. ピグメントイエロー151であることを特徴とする請求項1〜4のいずれか1項記載のカラー画像形成方法。

【請求項6】 インクジェット記録方法を用いて画像形成を行うことを特徴とする請求項1〜5請求項のいずれか1項記載のカラー画像形成方法

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は顔料インクを用いたカラー画像形成方法に関し、詳しくは、特定の化学構造を有する顔料を着色剤として含有するインクを組み合わせ用いて画像形成を行うカラー画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来の記録用インク、特にインクジェット記録用水性インクの多くは着色剤として水溶性染料を用いているため耐水性や耐光性が悪いという欠点を有していた。また、染料が分子レベルで溶解しているため、オフィスで一般に使用されているコピー用紙などのいわゆる普通紙に印刷すると髭状のフェザリングと呼ばれるブリードを生じて著しい印刷品質の低下を招いていた。

【0003】上記欠点を改良するためにいわゆる顔料インクが過去に様々に提案されており、例えばバインダー兼分散剤として水溶性樹脂を用いてカーボンブラックや有機顔料を分散させた樹脂溶解型のインクやポリマーラテックスあるいはマイクロカプセルとして着色剤を被覆する樹脂分散型のインクが各種提案されている。

【0004】顔料インクを用いて高品質のカラー画像を得るには、用いる顔料の種類とその組合せに大きく影響する。そのため、特開平5-155006号公報では特定のカラーインデックス(C. I.)番号を有するイエロー、マゼンタ、シアンの顔料を含有する各色インクを組み合わせ用いて画像形成を行うカラー画像形成方法が、特開平5-320551号公報では少なくともイエロー、

マゼンタ、シアン、ブラック色を呈する顔料を樹脂成分を溶解した非水系溶媒に分散したインクジェットプリンタ用カラーインクが提案されている。

【0005】しかしながら、これら従来技術の顔料を着色剤として組み合わせたインクを用いてカラー印刷を行う場合、各インクの色バランス、日光等の曝露に伴う退色バランスが画質及びその安定性に大きく影響し、また顔料表面が樹脂で被覆されたいわゆるマイクロカプセルにおいて、各色顔料によってマイクロカプセル化にバラツキを生じ、一定粒子径のマイクロカプセルが得られず、各色の分散安定性を一定レベルに保つことが難しいという問題を有していた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、フルカラーの色再現性・耐性に優れ、かつ分散性に優れたインクを用いたカラー画像形成方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明を解決するに至った。

【0008】即ち、本発明は、樹脂で被覆された顔料を着色剤とする記録用インクにおいて顔料がフタロシアニン顔料とキナクリドン顔料とベンズイミダゾロン顔料からなる少なくとも3色のインクを用いて画像形成を行うことを特徴とするカラー画像形成方法を提供する。

【0009】また、カーボンブラックを着色剤とするインクとフタロシアニン顔料とキナクリドン顔料とベンズイミダゾロン顔料からなる少なくとも3色のインクを組み合わせ用いて画像形成を行うことを特徴とするカラー画像形成方法を提供する。

【0010】カラー画像形成、特にフルカラー画像形成を行うには、用いる顔料の色調はシアン色、マゼンタ色、イエロー色の3色の組合せが最低限必要であり、好ましくは黒色を組み合わせた4色のインクによる画像形成や、前記3色あるいは4色に加えて更に補色関係にある色を加えて画像形成することが知られている。

【0011】シアン色顔料としては、色調及び耐候性の点からフタロシアニン顔料であることが必要である。フタロシアニン顔料としては、具体的には無金属フタロシアニン、銅フタロシアニンあるいはクロル化銅フタロシアニン、その他各種金属フタロシアニン等が挙げられる。これらのなかでも銅フタロシアニンが好ましく、特に他のカラー顔料と組み合わせた時の色調及び分散性の点でC. I. ピグメントブルー15:4がより好ましい。

【0012】マゼンタ色顔料としては、色調及び耐候性の点からキナクリドン顔料であることが必要である。キナクリドン顔料としては、具体的にはジメチルキナクリドン、ジクロルキナクリドン等が挙げられる。これらの

なかでも、特に他のカラー顔料と組み合わせた時の色調及び分散性の点でC. I. ピグメントレッド122が好ましい。

【0013】イエロー色顔料としては、色調及び耐候性の点からベンズイミダゾロン顔料であることが必要である。ベンズイミダゾロン顔料としては、具体的にはC. I. ピグメントイエロー120、C. I. ピグメントイエロー151、C. I. ピグメントイエロー154、C. I. ピグメントイエロー156、C. I. ピグメントイエロー175が挙げられる。これらのなかでも他の

カラー顔料と組み合わせた時の色調及び分散性の点でC. I. ピグメントイエロー151が最も好ましい。

【0014】黒色顔料としては、特に制限はないが色調及び耐候性の点からカーボンブラックが好ましい。カーボンブラックを着色剤とするインクとフタロシアニン顔料とキナクリドン顔料とベンズイミダゾロン顔料からなる少なくとも3色のインクを組み合わせるカラー画像形成を行って得た画像は、光退色に伴う色調変化がほとんどなく極めて高い画質安定性が得られる。

【0015】特にフタロシアニン顔料としてC. I. ピグメントブルー15:4、キナクリドン顔料としてC. I. ピグメントレッド122及びベンズイミダゾロン顔料としてC. I. ピグメントイエロー151との組合せ及び、必要に応じてこれにカーボンブラックを組み合わせるカラー画像形成を行って得た画像は、画質安定性が特に好ましい。

【0016】前記各色顔料は単独あるいは組み合わせる用いることが可能で、必要に応じて他の種類の染料を併用してインクとし、カラー画像形成を行っても良い。前記顔料を用いてインクとするには、分散媒は特に限定はないが環境衛生上の点から水が好ましく、その他の成分として必要に応じて分散剤、バインダー樹脂、有機溶剤、防菌防腐剤、安定剤等の各種添加剤を用い、既知の方法で顔料分散を行ってもよい。また顔料を樹脂で被覆したいいわゆるマイクロカプセルを分散媒に分散してもよい。分散安定性の点からは、マイクロカプセルを分散媒に分散したインクが好ましく、特に水を分散媒とする水性マイクロカプセルインクとすることがより好ましい。

【0017】顔料のマイクロカプセル化には従来知られている様々な手法が応用可能であるが、本発明カラー画像形成方法で用いる顔料を安定性の高いマイクロカプセルインクとするには、顔料を被覆する樹脂が、酸価が50以上280以下の合成樹脂(a)の少なくとも一部の酸基が塩基(b)で中和されてなる自己水分散性樹脂(A)で、該着色樹脂粒子が水を必須成分とする水性媒体中に分散しているインクとすることが好ましい。

【0018】顔料を被覆する樹脂の一部又は全部は架橋されていてよい。架橋手段としては、従来から知られている方法が利用可能であり、たとえば顔料と架橋性モノマー成分を含有させて重合を行う方法、顔料を分散さ

せかつ架橋性モノマーを含む合成樹脂溶液をマイクロカプセル化後、カプセル内部に取り込まれた架橋性モノマーを加熱などにより架橋させる方法、自己水分散性樹脂(A)のアニオン性の官能基の少なくとも一部が一価の塩基で中和され、かつ該官能基の他の少なくとも一部が多価金属イオンによるイオン結合により分子間架橋した構造となる自己水分散性アイオノマー樹脂(B)によって顔料表面を被覆する方法等が挙げられる。

【0019】合成樹脂(a)の酸基としては、例えばカルボン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基等であって特に限定されるものではないが、このうちカルボン酸基は一般的であり、良好な自己水分散性樹脂(A)を与える。

【0020】このような合成樹脂(a)としては、上記特性を満足していればどれでも良いが、具体例としてスチレンあるいは $\alpha$ -メチルスチレンのような置換スチレン、アクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、アクリル酸ブチルエステル、アクリル酸2-エチルヘキシルエステル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチルエステル、メタクリル酸エチルエステル、メタクリル酸ブチルエステル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のメタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも一つ以上のモノマー単位と、アクリル酸、メタクリル酸から選ばれる少なくとも一つ以上のモノマー単位を含む共重合体を使用可能であり、特に自己水分散性樹脂(A)の必須モノマー成分としてスチレンモノマー、アクリル酸モノマー、メタアクリル酸モノマーを用いてなる共重合体であり、特にこれら必須モノマー成分の構成比率がスチレンモノマー60~90モル%、アクリル酸モノマー5~15モル%、メタアクリル酸モノマー5~25モル%である場合には、本発明のカラー画像形成方法における顔料の色再現を最大にすることが可能で、かつインクジェット記録用インクとしてノズル目詰まりのない優れた着色樹脂粒子を可能とする。

【0021】前記合成樹脂(a)の分子量範囲については特に制限はないが1000以上10万以下の分子量のものがより好ましい。勿論、かかる合成樹脂(a)から得られた自己水分散性樹脂(A)が水性媒体との組み合わせで安定な着色樹脂粒子を形成するものであれば、これらに特に限定されるものではなく、同時に2種類以上を混合して使用しても良い。

【0022】前記した合成樹脂(a)の酸基を塩基(b)によって中和する、即ちアルカリ性中和剤による中和は、水分散性樹脂が水に溶解しない程度に中和する必要があり、溶解しない程度であればアルカリ性中和剤を過剰に加えても良いが、合成樹脂(a)の酸基の60モル%以上を中和するのが好ましい。中和率が60モル%以上であると、着色樹脂粒子は粒子径が小さいものが得られ、分散安定性に優れている。

【0023】自己水分散性樹脂(A)の使用量は、特に

限定されるものではないが、最終的に得られる水性インク中で0.5~20重量%となるような量が好ましい。塩基(b)(アルカリ性中和剤)としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物、アンモニア、トリエチルアミン、モルホリン等の塩基性物質の他、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン等のアルコールアミンが使用可能である。

【0024】また自己水分散性アイオノマー樹脂(B)は、前記合成樹脂(a)中のアニオン性官能基の一部が多価金属イオン(c)を介して分子間架橋されているアイオノマー樹脂(d)の酸基を塩基(b)によって中和することによって得られる。この多価金属イオン(c)は、合成樹脂(a)中のアニオン性官能基と金属あるいは金属酸化物、好ましくは後述する有機溶媒に可溶性の多価金属塩(C)との反応によって生じる。当該多価金属イオン(c)の価数は、2以上であれば良いが、好ましくは2または3である。多価金属イオン(c)として、特に好ましいのはカルシウムイオン、バリウムイオン、マグネシウムイオン、亜鉛イオン、アルミニウムイオンの中から選ばれる少なくとも一つ以上である。

【0025】合成樹脂(a)を多価金属イオン(c)を介して架橋した際のアイオノマー樹脂(d)の架橋率は、合成樹脂(a)の酸価、分子量と多価金属イオン(c)の価数によって最適な自己水分散性アイオノマー樹脂(B)が得られるよう架橋率を選択すればよい。

【0026】前記の酸基を有する合成樹脂(a)及びアイオノマー樹脂(d)にかかる塩基(b)を添加して中和する方法としては、予め該樹脂の有機溶媒溶液に添加するか、該樹脂の有機溶媒溶液と水媒体とを混合する際に水媒体中に添加するか等の方法があるが、どの方法を採用するかについては最も良い条件を選択すればよい。

【0027】本発明のカラー画像形成方法で用いる顔料が樹脂で被覆されている着色剤とする好適な製造方法としては、一般にはミルベースと呼ばれる合成樹脂(a)を含む有機溶剤溶液中に、顔料を分散せしめておき、この着色ミルベースに更に塩基(b)を混合溶解し、中和して自己水分散性樹脂(A)とし(第1段階)、その後、滴下等で水を必須成分とする水性媒体と混合して乳化させる、即ち転相乳化を行なう(第2段階)のがよい。

【0028】樹脂を溶解する際に用いられる有機溶媒としては、樹脂を溶解するものであればどのような有機溶媒であっても使用可能であるが、例えばアセトン、ジメチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶媒、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶媒、酢酸エチルエステル等のエステル系溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエー

テル等のグリコールエーテル系溶媒、アミド類等が挙げられる。これらの有機溶媒のうち、樹脂成分がアクリル系樹脂の場合にはケトン系溶媒とアルコール系溶媒から選ばれる少なくとも1種類以上の組み合わせが好ましい。かかる有機溶媒の使用量は、本発明における効果を達成すれば特に規定されないが、合成樹脂/該有機溶媒の重量比が1/1~1/20となるような量が好ましい。

【0029】アイオノマー樹脂(d)を用いて顔料が樹脂で被覆されている着色剤とするための好適な製造方法としては、前記転相乳化法のミルベースに多価金属塩(C)及び必要に応じて有機溶剤可溶のキレート化剤を溶解させ、更に水溶性一価塩基(b)を混合溶解して、イオン架橋した合成樹脂(a)を中和して自己分散性とした後、滴下等で水を必須成分とする水性媒体と混合して乳化させればよい。

【0030】有機溶媒に可溶性の多価金属塩(C)としては、2価以上の金属のアルコラート類、アシレート類、キレート類であって後述する有機溶媒に可溶なものであれば特に限定はない。

【0031】金属イオンを介して分子間架橋した構造の樹脂粒子が、無色で、毒性も少なく、良好な強靱かつ良好な熱可塑性を示すという点から、好ましくは2価以上の金属のアルコラート類としては、カルシウム、バリウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム等の多価金属のアルコラート類が挙げられ、2価以上の金属のアシレート類としては、前記アルコラートと酢酸、プロピオン酸、酪酸、等の有機カルボン酸とから得られるアシレート類が挙げられ、キレート化剤としては、前記アルコラート、アシレートと例えばアセチルアセトン、プロピオニルアセトンに代表されるβ-ジケトン類やアセト酢酸アルキルエステル、ジアセト酢酸アルキルエステルに代表されるβ-ケト酸エステル類等のキレート化剤とから得られるキレート類が挙げられる。より好ましくはこれら多価金属のアシレート類、キレート類である。一例としてトリスアセチルアセトナトアルミニウムがあげられる。またこれらの多価金属塩は併用して用いてもよい。

【0032】合成樹脂(a)の多価金属塩(C)による架橋は、合成樹脂(a)の酸価、分子量と多価金属イオン(c)の価数によって使用用途に最適な樹脂粒子が得られるような架橋率を選択すればよい。通常、多価金属塩(C)の使用量は、全アニオン性官能基の1~30モル%程度に相当する量で充分であるが、100モル%量加えても良い。多価金属塩(C)の添加量が全アニオン性官能基の100モル%に達する量であっても、多価金属イオンに対して過剰(余剰)となる量のキレート化剤を合成樹脂(a)、一価塩基化合物(b)、多価金属塩(C)を含む有機溶媒の溶液に加え、これを存在させたまま反応を行う、或いは前記した(a)、(b)、(C)成分などを反応させて得た乳化前の自己水分散性

アイオノマー樹脂(B)を含む有機溶媒溶液中に過剰となる量のキレート化剤を追加する等の手段をとると、樹脂の架橋のマスク効果が発生し、ゲル化することなく微粒子の樹脂乳化が可能となる。

【0033】前記合成樹脂溶液には、添加剤として、必要に応じて分散剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を溶媒、樹脂、着色剤と共に用いても良い。上記着色樹脂溶液と混合される水性媒体において用いる水は、主としてジェットインクとして用いる場合にはノズル目詰まりを回避するためにイオン交換水以上のグレードの水が好ましい。またインクジェット記録用インクが乾燥するのを防止するためには、水溶性有機溶媒を乾燥防止剤として当該インク中に存在させておくのが好ましい。当該乾燥防止剤は、転相乳化時あるいは乳化後に、水性媒体中に添加すれば良い。かかる乾燥防止剤は、インクジェットの噴射ノズル口でのインクの乾燥を防止する効果を与えるものであり、通常水の沸点以上の沸点を有するものが使用される。このような乾燥防止剤としては、たとえば従来知られているエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類またはそれらのアルキルエーテル類、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン等のピロリドン類、アミド類、ジメチルスルホキシド、イミダゾリジノン等が挙げられる。前記乾燥防止剤の使用量は、種類によって異なるが、通常、水100重量部に対して1~150重量部の範囲から適宜選択される。この範囲のうち、グリセリン及びそれに他の乾燥防止剤を併用したものを使用する場合には10~50重量部が好ましい。

【0034】本発明の画像形成方法に用いるインクが水性インクの場合には、必要に応じて水溶性樹脂、pH調整剤、分散・消泡・紙への浸透のための界面活性剤、防腐剤、キレート剤等の添加剤を加えることができる。

【0035】また、さらに、インクジェット記録方式で画像形成する方法の場合には、必要に応じてジェット噴射して付着したインクを紙によりよく浸透させるために、浸透性付与剤として浸透性付与効果を示す水溶性有機溶媒を加えてもよい。かかる浸透性付与剤としてはエタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、ジエチレングリコール-N-ブチルエーテル等のグリコールエーテル等を用いることができるが、これらに限定されるものではない。浸透性付与剤の使用量は、本発明における効果を達成すれば特に規定されないが、最終的に得られる水性インク中で0.1~10重量%となるような量が好ましい。これら添加剤は、予め水性媒体中に添加しても、着色剤を含む自己水分散性樹脂溶液と水性媒体とを混合するときに添加しても、また、それらの混合後に添加してもよいが、好ましくは最終ろ過後の添加剤の添加は避けたほうがよい。

【0036】本発明の画像形成方法で用いるインクは、前記したように具体例として転相乳化法によって得られる。即ち、第1段階として塩基(b)で中和された合成樹脂(a)を含む溶液に顔料が分散した着色ミルベースを作成する。第2段階として、第1段階で得られた着色ミルベースを過剰量の水性媒体と混合させることにより、着色剤を被覆する水分散性樹脂粒子を得るカプセル化工程を実施する。当該水性インクの製造にあたっては、第3段階として、インク中のカプセル粒子の分散安定性を高めるために、第1段階のミルベース工程で用いた有機溶媒を除去する脱溶媒工程を入れるのが好ましい。この脱溶媒工程において必要なら水を除去してもよい。また勿論、この第3段階の工程は場合によっては省くこともある。この際、第2または3段階の工程が終了した後、フィルターろ過や遠心分離等で大粒径粒子を除去することが好ましい。このようにして得られたインクは、フルカラーの色再現性・耐候性に優れ、かつ分散性に優れたインクとして本発明のカラー画像形成方法、とりわけインクジェット記録方法を用いて画像形成を行う場合に最適である。

【0037】

【発明の実施の形態】フタロシアニン顔料とキナクリドン顔料とベンズイミダゾロン顔料からなる少なくとも3色のインク、カーボンブラックを着色剤とするインクを、自己水分散性樹脂のアニオン性の官能基の少なくとも一部が一価の塩基で中和され、かつ該官能基の他の少なくとも一部が多価金属イオンによるイオン結合により分子間架橋した構造となる自己水分散性アイオノマー樹脂によって顔料表面を被覆する方法によって製造する場合を例にして説明すると次の通りである。

【0038】合成樹脂として、スチレン、置換スチレン、(メタ)アクリル酸エステルから選ばれる少なくとも一つ以上のモノマー単位と、(メタ)アクリル酸とを共重合して得られる、酸価が50以上280以下、分子量1000以上10万以下のビニル共重合体の有機溶剤溶液中に多価金属塩及び有機溶剤可溶のキレート化剤を溶解し、更に顔料を分散させて着色ミルベースを得る。

【0039】この着色ミルベースに前記合成樹脂の酸基を中和しうる塩基を加え、混合攪拌し、更に攪拌下に水を含む水性媒体を滴下し混合して転相乳化を行なうことにより、アイオノマー樹脂により顔料が被覆された着色剤樹脂粒子を含む水分散物を得る。さらに、合成樹脂の溶解に用いた有機溶剤や多価金属による樹脂のゲル化防止に用いたキレート化剤(溶剤)を減圧蒸留を行って除去し、その後必要に応じて乾燥防止剤、水溶性樹脂、pH調整剤、分散助剤、消泡剤、紙への浸透性付与剤、防腐剤、キレート剤等の添加剤や濃度調整のための水を加えてインクを調整した後、大粒径粒子の除去を行ってインクジェット記録用水性インクを得る。得られたインクを市販のインクジェットプリンターを用いてインクジェ

ット専用記録紙にカラー印刷する。

【0040】

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、以下の実施例中における「部」は『重量部』を表わす。

【0041】参考例1（シアンインク例）

スチレンアクリル酸樹脂（スチレン／アクリル酸／メタクリル酸＝77／13／10；酸価160；分子量4万）20部、C. I. ピグメントブルー15：420部、トリスアセチルアセトナトアルミニウム4.7部（架橋率80％に相当する量）、アセチルアセトン10部、メチルエチルケトン45部を直径0.2mmのガラスビーズ150部と共にペイントシェーカーを用いて6時間分散した。

【0042】ガラスビーズを除いた分散液89.7部にメチルエチルケトン40部、イソプロピルアルコール40部を加えて混合し、さらにトリエタノールアミン8.9部（中和率110％に相当する量）を加え、攪拌しながらグリセリン71部、イオン交換水429部の混合液を毎分5mlの速度で滴下し、着色組成物分散液を得た。得られた着色組成物分散液をロータリーエバポレーターを用いて有機溶剤を留去し、粒子径0.2μmの着色組成物の水分散物を得た。濃度調整後、1.5μmのメンブランフィルターを用いてろ過を行いインクジェットプリンター用インクとした。

【0043】得られたインクはガラス容器で室温環境1年間放置しても分散性が良好で凝集物の発生もなく、ビエゾ式インクジェットプリンターを用いて噴射試験をした結果、ノズル目詰まりもなく、安定な噴射が可能で、得られた普通紙印刷物は鮮やかで、耐水性にも優れていた。

【0044】参考例2（マゼンタインク例）

シアンインク例の顔料に替えて、C. I. ピグメントレッド122を用いて同様に0.2μmの平均粒子径の着色マイクロカプセルからなるマゼンタ色水性インクを得た。

【0045】得られたインクはガラス容器で室温環境1年間放置しても分散性が良好で凝集物の発生もなく、ビエゾ式インクジェットプリンターを用いて噴射試験をした結果、ノズル目詰まりもなく、安定な噴射が可能で、得られた普通紙印刷物は鮮やかで、耐水性にも優れていた。

【0046】参考例3（イエローインク例）

シアンインク例の顔料に替えて、C. I. ピグメントイエロー151を用いて同様に0.2μmの平均粒子径の着色マイクロカプセルからなるイエロー色水性インクを得た。

【0047】得られたインクはガラス容器で室温環境1年間放置しても分散性が良好で凝集物の発生もなく、ビエゾ式インクジェットプリンターを用いて噴射試験をし

た結果、ノズル目詰まりもなく、安定な噴射が可能で、得られた普通紙印刷物は鮮やかで、耐水性にも優れていた。

【0048】参考例4（ブラックインク例）

シアンインク例の顔料に替えて、カーボンブラックを用いて同様に0.1μmの平均粒子径の着色マイクロカプセルからなる黒色水性インクを得た。

【0049】得られたインクはガラス容器で室温環境1年間放置しても分散性が良好で凝集物の発生もなく、ビエゾ式インクジェットプリンターを用いて噴射試験をした結果、ノズル目詰まりもなく、安定な噴射が可能で、得られた普通紙印刷物は黒色濃度が高く、耐水性にも優れていた。

【0050】実施例1

前記各色インク例のインクを用いて、ビエゾ式ジェットプリンターでインクジェット専用記録紙に4色カラー印刷を行った結果、鮮やかなフルカラー再現ができた。得られた印刷物をキセノンランプで300時間（日光曝露2年相当）照射したが、色調変化は目視ではほとんど認められず各色ベタ部の印刷濃度（反射濃度）変化は少なかった。（図1）

比較参考例1（マゼンタインク比較例）

マゼンタインク例の顔料に替えて、一般に印刷インキで用いられるC. I. ピグメントレッド57：1（カーミン6B）を用いて同様にマイクロカプセル化を試みたが、ミルベースの段階で凝集を起こしインクは得られなかった。

【0051】比較参考例2（イエローインク比較例）

イエローインク例の顔料に替えて、一般に印刷インキで用いられるC. I. ピグメントイエロー14（ジスアゾ）を用いて同様に0.2μmの平均粒子径の着色マイクロカプセルからなるイエロー色水性インクを得た。

【0052】比較例1

前記カラー画像形成例のイエローインクに替えて、イエローインク比較参考例のインクを用いて、ビエゾ式ジェットプリンターでインクジェット専用記録紙に4色カラー印刷を行った結果、鮮やかなフルカラー再現ができた。しかし、得られた印刷物をキセノンランプで300時間（日光曝露2年相当）照射したところ、2次色の緑がシアン色に、赤はマゼンタに変色し、そしてイエロー部分は完全に退色していた。（図2）

自己水分散性樹脂（A）を多価金属イオン（トリスアセチルアセトナトアルミニウム）による架橋させる時機は、特に問題とはしない。最後に架橋させても特性としては、同じものにが得られる。

【0053】

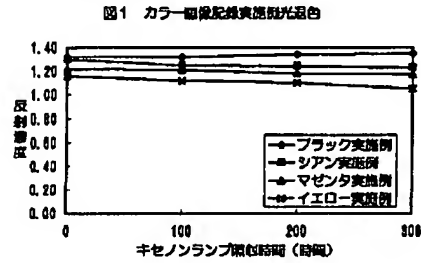
【発明の効果】本発明のカラー画像形成方法は、印刷品質・耐候性（耐光）・安定性に優れた記録を可能にし、特にノズル目詰まりもなく、安定したインクジェット噴射特性を可能にする。

11

【図面の簡単な説明】

【図1】カラー画像形成例で得られた印刷物の、各色ベタ部のキセノンランプ300時間照射（日光曝露2年間相当）時の反射濃度変化を表した表図である。

【図1】



12

【図2】カラー画像比較例で退色したイエローインク比較例（C. I. ピグメントイエロー14）のインクを用いたベタ部のキセノンランプ300時間照射（日光曝露2年間相当）時の反射濃度変化を表した表図である。

【図2】

